

Searching PAJ

1/1 ページ

(5)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-256043

(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.Cl.

C08F291/02
C08L 25/12
C08L 51/04

(21)Application number : 2001-371664

(71)Applicant : TECHNO POLYMER CO LTD

(22)Date of filing : 05.12.2001

(72)Inventor : NAGAHARA NAOJI
HIGAKI KEIGO
SUZUKI MASANORI
IWAI KAZUKI

(30)Priority

Priority number : 2000399066 Priority date : 27.12.2000 Priority country : JP

(54) THERMOPLASTIC RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin which is excellent in plating adhesion and coating properties onto its molded surface, and is excellent in impact resistance.

SOLUTION: The thermoplastic resin contains a rubber-reinforced thermoplastic resin (A) obtained from polymerization of an aromatic vinyl compound, vinyl cyanide compound or the like in the presence of a rubbery polymer, or contains the (A) with a copolymer, the rubbery polymer content in the thermoplastic resin is 10-25 wt.%, the vinyl cyanide monomer-unit content is 14-40 wt.% in acetone-soluble components of the thermoplastic resin, and the ratio of the weight-average molecular weight M_w to the number-average molecular weight M_n of M_w/M_n and the ratio of the Z average molecular weight M_z to the number average molecular weight M_n of M_z/M_n of the acetone-soluble components are each 2-5 and 5-11, respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(5)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-256043

(P2002-256043A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int Cl.⁷
 C 08 F 291/02
 C 08 L 25/12
 51/04

識別記号

F I
 C 08 F 291/02
 C 08 L 25/12
 51/04

デマコード(参考)
 4 J 0 0 2
 4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-371664(P2001-371664)
 (22) 出願日 平成13年12月5日 (2001.12.5)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-399068(P2000-399068)
 (32) 優先日 平成12年12月27日 (2000.12.27)
 (33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 396021575
 テクノボリマー株式会社
 東京都中央区京橋一丁目18番1号
 (72) 発明者 長原 直司
 東京都中央区京橋1丁目18番1号 テクノ
 ボリマー株式会社内
 (72) 発明者 梶垣 圭吾
 東京都中央区京橋1丁目18番1号 テクノ
 ボリマー株式会社内
 (74) 代理人 100094190
 弁理士 小島 清路 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熟可塑性樹脂

(57) 【要約】

【課題】 成形体表面へのメッキの密着性、塗装性及び耐衝撃性に優れる熟可塑性樹脂を提供する。
 【解決手段】 本熟可塑性樹脂は、ゴム質重合体の存在下に芳香族ビニル化合物及びシアン化ビニル化合物等を重合して得られるゴム強化熟可塑性樹脂 (A)、又は、上記 (A) 及び共重合体を含有する。本熟可塑性樹脂中のゴム質重合体の含有量は 10 ~ 25 重量%である。また、アセトン可溶分のシアン化ビニル単量体単位の含有量が 15 ~ 40 重量%であり、アセトン可溶分の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n が 2 ~ 5 であり、Z 平均分子量 M_Z と数平均分子量 M_n との比 M_Z/M_n が 5 ~ 11 である。

(2)

特開2002-256043

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下に示すゴム強化熱可塑性樹脂
 (A)、又は、該ゴム強化熱可塑性樹脂(A)及び以下に示す共重合体(B)を含有する熱可塑性樹脂であって、ゴム強化熱可塑性樹脂(A)中のゴム質重合体(a)の含有量が10～25重量%、アセトン可溶分中のシアン化ビニル単體単位の含有量が15～40重量%であり、該アセトン可溶分の重合平均分子量M_wと数平均分子量M_nとの比M_w/M_nが2～5であり、且つ該アセトン可溶分のZ平均分子量M_Zと数平均分子量M_nとの比M_Z/M_nが5～11であることを特徴とする熱可塑性樹脂。

ゴム強化熱可塑性樹脂(A)；上記ゴム質重合体(a)の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物及び必要に応じて他の共重合可能な単體化合物からなる単體成分(b)をグラフト重合して得られる樹脂。

共重合体(B)；芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物及び必要に応じて他の共重合可能な単體化合物を重合して得られる共重合体。

【請求項2】 上記ゴム強化熱可塑性樹脂(A)は、上記ゴム質重合体(a)10～75重量部の存在下に、芳香族ビニル化合物55～90重量%、シアン化ビニル化合物10～45重量%及び必要に応じて他の共重合可能な単體化合物0～35重量%からなる単體成分

(b)25～90重量部をグラフト重合して得られ、上記共重合体(B)は、芳香族ビニル化合物50～85重量%、シアン化ビニル化合物15～50重量%及び必要に応じて他の共重合可能な単體化合物0～35重量%を重合して得られる共重合体である請求項1記載の熱可塑性樹脂。

【請求項3】 メッキ又は塗装が施される成形品の成形材料である請求項1又は2記載の熱可塑性樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱可塑性樹脂に関し、更に詳しくは、成形品表面へのメッキの密着性、塗装性及び耐衝撃性に優れる熱可塑性樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、ABS樹脂等のゴム強化熱可塑性樹脂からなる成形品には、メッキ、塗装、スパッタリング、イオンプレーティング等の二次加工が施される場合がある。特にメッキについては、単に成形品にメッキを行っただけでは、成形品の表面層に対するメッキ層の密着強度が十分でなく剥がれやすくなる。そこで、メッキ層の密着強度を高めるために、成形品の表面を酸化処理し、成形品の表面層に存在するゴム成分を分解しエッチングすることによって微細な凹部を形成し、その後にメッキを行う方法が知られている。この方法によれば、メッキ層が凹部に食い込み、アンカー効果によりメ

ッキ層の密着強度を高めることができると考えられるが、実際には、上記エッチングにおいて、凹部が形成されてもメッキの際に凹部がくずれて満足すべき十分な密着強度が得られないといった問題がある。そして、エッチングによって機械的強度、特に耐衝撃性が劣化することもあることから、メッキの密着性及び機械的性質のバランスを高度に発現する材料が求められている。また、従来のABS樹脂等のゴム強化熱可塑性樹脂からなる成形品への塗装では、塗装膜の密着不良や、成形品への塗装シナー吸い込みによる塗装面の色ムラ発生及びこれによる外観不良等の塗装性不良が問題になっていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来技術の課題を背景にされたものであり、ABS樹脂等のゴム強化熱可塑性樹脂成形品表面へのメッキの密着性、塗装性及び耐衝撃性等の機械的強度に優れる熱可塑性樹脂を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の熱可塑性樹脂は、以下に示すゴム強化熱可塑性樹脂(A)（以下、「成分(A)」）ということがある。）、又は、該ゴム強化熱可塑性樹脂(A)及び以下に示す共重合体(B)（以下、「成分(B)」）ということがある。）を含有する熱可塑性樹脂であって、ゴム強化熱可塑性樹脂(A)中のゴム質重合体(a)の含有量が10～25重量%、アセトン可溶分中のシアン化ビニル単體単位の含有量が15～40重量%であり、該アセトン可溶分の重合平均分子量M_wと数平均分子量M_nとの比M_w/M_nが2～5であり、且つ該アセトン可溶分のZ平均分子量M_Zと数平均分子量M_nとの比M_Z/M_nが5～11であることを特徴とする。

ゴム強化熱可塑性樹脂(A)；上記ゴム質重合体(a)の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物及び必要に応じて他の共重合可能な単體化合物からなる単體成分(b)をグラフト重合して得られる樹脂。

共重合体(B)；芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物及び必要に応じて他の共重合可能な単體化合物を重合して得られる共重合体。

【0005】 上記ゴム質重合体(a)としては、ポリブタジエン、ステレン-ブタジエンランダム共重合体、ステレン-ブタジエンプロック共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、イソブチレン-イソブレン共重合体、ステレン-ブタジエン-ステレンプロック共重合体、ステレン-イソブレン-ステレンプロック共重合体等の共役ジエン系(共)重合体、これら共役ジエン系(共)重合体の水素添加物、エチレン-ブロビレン-(非共役ジエン)共重合体、エチレン-ブテン-1-(非共役ジエン)共重合体、ポリウレタン系ゴム、アクリル系ゴム、及びシリコーン系ゴム等が挙げられる。上

(3)

特開2002-256043

記ゴム質重合体(a)は、1種単独あるいは2種以上を混合して使用することができる。これらのうち、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリル系ゴム、エチレン-プロピレン(非共役ジエン)共重合体、水素添加ジエン系(共)亜合体、及びシリコーン系ゴムが好ましく用いられる。

【0006】本発明の熱可塑性樹脂中、上記ゴム質重合体(a)は通常、粒子状で存在する。この場合、上記ゴム質重合体(a)の平均粒子径は、好ましくは150~500nm、より好ましくは150~450nm、特に好ましくは200~400nmとすることができます。この平均粒子径が小さすぎると成形品の耐衝撃性が劣る傾向にあり、一方、大きすぎると成形品へのメッキの密着性及び塗装性が劣る傾向にある。

【0007】上記ゴム質重合体(a)のゲル分率は、好ましくは40重量%以上、より好ましくは50~99重量%、更に好ましくは60~95重量%である。ゲル分率が大きすぎると成形品へのメッキの密着性及び塗装性が劣る傾向となり、ゲル分率が小さすぎる耐衝撃性が低下する傾向となる。尚、上記ゴム質重合体(a)のゲル分率は、ゴム質重合体1gをトルエン100ml中に加え、48時間室温で放置した後、100メッシュ金網で滤過し、分散した滤液からトルエンを除去、乾燥してトルエン可溶分を求め、次式により算出することができる。

$$\text{ゲル分率} (\%) = [(1 \text{ (g)} - \text{トルエン可溶分 (g)})] \times 100$$

【0008】上記成分(A)に用いられる单量体成分(b)のうち、上記芳香族ビニル化合物としては、スチレン、α-メチルスチレン、β-メチルスチレン、β-メチルスチレン、γ-メチルスチレン、ビニルトルエン、メチル-α-メチルスチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられ、これらのうち、スチレン、α-メチルスチレンが好ましく用いられる。上記芳香族ビニル化合物の共重合量は、上記单量体成分(b)全量に対して好ましくは55~90重量%、より好ましくは60~85重量%である。共重合量が少なすぎると熱安定性及び成形加工性が劣る傾向にあり、一方、多すぎると成形品への塗装性が劣る傾向にある。

【0009】また、单量体成分(b)における上記シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられ、これらのうち、アクリロニトリルが好ましい。上記シアン化ビニル化合物の共重合量は、上記单量体成分(b)全量に対して好ましくは10~45重量%、より好ましくは15~40重量%である。共重合量が少なすぎると成形品への塗装性が劣る傾向にあり、一方、多すぎると熱安定性及び成形加工性が劣る傾向にある。

【0010】上記单量体成分(b)には、必要に応じて共重合可能な他の单量体化合物を使用することができます。

き、例えば、アルキル(メタ)アクリレート、マレイミド系化合物、不饱和酸、酸無水物基含有不饱和化合物、エボキシ基含有不饱和化合物、ヒドロキシル基含有不饱和化合物等が挙げられる。

【0011】上記共重合可能な他の单量体化合物の上記「アルキル(メタ)アクリレート」としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタアクリル酸エステル類が挙げられる。これらのうち、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレートが好ましく用いられる。

【0012】上記共重合可能な他の单量体化合物の上記「マレイミド系化合物」としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(ローメチルフェニル)マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられ、これらのうち、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドが好ましく用いられる。上記共重合可能な他の单量体化合物の上記「不饱和酸」としては、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。また、上記共重合可能な他の单量体化合物の上記「酸無水物基含有不饱和化合物」としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられ、これらのうち、無水マレイン酸が好ましく用いられる。

【0013】上記共重合可能な他の单量体化合物の上記「エボキシ基含有不饱和化合物」としては、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等が挙げられ、これらのうち、グリシジルメタクリレートが好ましく用いられる。上記共重合可能な他の单量体化合物の上記「ヒドロキシル基含有不饱和化合物」としては、3-ヒドロキー-1-プロパン、4-ヒドロキー-1-ブテン、シス-4-ヒドロキー-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキー-2-ブテン、3-ヒドロキー-2-メチル-1-プロパン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等が挙げられる。これらのうち、2-ヒドロキシエチルメタクリレートが好ましく用いられる。以上の共重合可能な他の单量体化合物は、1種単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。また、これらの共重合量は、单量体成分(b)全量に対し、好ましくは0~35重量%、より好ましくは0~25重量%である。

【0014】上記成分(A)に用いられる上記ゴム質重合体(a)及び該ゴム質重合体(a)にグラフトする分を含めた上記单量体成分(b)の共重合量の好ましい組み合わせは(a)が10~75重量部及び(b)が2.5~9.0重量部、より好ましくは(a)が1.5~6.5重量

部及び(b)が35~85重量部である。上記ゴム質重合体(a)の共重合量が少なすぎるか又は上記単量体成分(b)の共重合量が多すぎると成形品の耐衝撃性及びメッキの密着性が劣る傾向にあり、また、上記ゴム質重合体(a)の共重合量が多すぎると成形品のモジュラスが低下する傾向にある。

【0015】上記ゴム強化熱可塑性樹脂(A)のグラフト率は、好ましくは20%以上、より好ましくは25~150%、更に好ましくは30~100%である。ここで、グラフト率(%)とは、ゴム質重合体(a)にグラフトした単量体成分(b)の割合であり、次式により求められる値である。

$$\text{グラフト率(%)} = 100 \times (T - S) / S$$

〔但し、Tはゴム強化熱可塑性樹脂(A)1gをアセトン20mlに投入し、振とう機で常温、2時間振とうし、遠心分離機(回転数23,000rpm)で60分間遠心分離し、不溶分と可溶分とを分離して得られる不溶分重量、Sはゴム強化熱可塑性樹脂(A)1g中のゴム質重合体の重量を表す。〕

上記グラフト率が小さすぎると成形品へのメッキの密着性及び塗装性が劣る傾向があり、大きすぎると成形品の表面光沢が低下する傾向にある。

【0016】尚、上記グラフト率(%)は、ゴム強化熱可塑性樹脂(A)を重合するときの、重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤、溶剤等の種類や量、更には重合時間、重合温度等を変えることにより制御することができる。

【0017】上記ゴム強化熱可塑性樹脂(A)は、上記ゴム質重合体(a)の存在下に、芳香族ビニル化合物及びシアン化ビニル化合物を必須成分とする単量体成分(b)を、好ましくは乳化重合、懸濁重合、溶液重合、バルク重合等でラジカル重合開始剤を用いてグラフト重合を行い、製造することができる。好ましい重合方法は乳化重合であり、乳化重合には、前記ラジカル重合開始剤の他に、連鎖移動剤(分子量調節剤)、乳化剤、水等が用いられる。尚、上記成分(A)を製造するために用いられるゴム質重合体(a)及び単量体成分(b)は、ゴム質重合体(a)全量の存在下に、単量体成分(b)を一括添加して重合してもよく、分割又は連続添加して重合してもよい。また、これらを組み合わせた方法で、重合してもよい。更に、ゴム質重合体(a)の全量又は一部を、単量体成分(b)の重合途中で添加して重合してもよい。

【0018】上記ラジカル重合開始剤としては、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、バラメンタンハイドロパーオキサイド等で代表される有機ハイドロパーオキサイド類と含糖ビロリン酸処方、スルホキシレート処方等で代表される還元剤との組み合わせによるレドックス系、あるいは過硫酸カリウム等の過硫酸塩、ベンゾイルパーオキサイ

ド(BPO)、ラウロイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシラウレイト、t-ブチルパーオキシモノカルボネート等の過酸化物が使用される。更に、上記重合開始剤は、重合系に一括又は連続的に添加することができる。上記重合開始剤の使用量は、単量体成分(b)全量に対し、通常、0.1~1.5重量%、好ましくは0.2~0.7重量%である。

【0019】上記連鎖移動剤としては、例えば、オクチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、t-オクチルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、t-テトラデシルメルカプタン等のメルカプタン類、ターピノーレン、α-メチルステレンのダイマー等が挙げられる。これら連鎖移動剤は、単独でも2種以上を組み合わせて使用することができる。上記連鎖移動剤の使用量は、単量体成分(b)全量に対して、通常、0.05~2重量%である。

【0020】上記乳化剤としては、例えば、高級アルコールの硫酸エステル、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の脂肪族スルホン酸塩、高級脂肪族カルボン酸塩、リン酸系等のアニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルエーテル型等のノニオン系界面活性剤等が挙げられる。これらは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。上記乳化剤の使用量は、通常、単量体成分(b)全量に対して、通常、0.3~5重量%である。

【0021】乳化重合により製造する場合、通常、凝固剤により凝固して得られた粉末を水洗後、乾燥することによって精製される。この凝固剤としては、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム等の無機塩や、硫酸、塩酸等の酸等を使用することができる。

【0022】また、上記ゴム強化熱可塑性樹脂(A)中のアセトン可溶分の極限粘度[η](30℃、メチルエチルケトン中で測定)は、好ましくは0.2~1dl/g、より好ましくは0.2~0.9dl/gである。上記極限粘度[η]は、例えば成分(A)の重合時の連鎖移動剤の種類及び量、重合開始剤の種類及び量、重合温度等によって制御することができる。

【0023】尚、本発明に係わる共重合体(B)は、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物及び必要に応じて他の共重合可能な単量体化合物を重合して得られる。尚、各化合物は前記に例示したもの用いることができる。また、上記成分(B)は、複数の重合体成分の組み合わせであってもよい。

【0024】上記共重合体(B)の上記芳香族ビニル化合物の共重合量は、好ましくは50~85重量%であり、より好ましくは60~80重量%である。上記芳香

(5)

特開2002-256043

族ビニル化合物の共重合量が少なすぎると熱安定性及び成形加工性が劣る傾向があり、多すぎると成形品への塗装性が劣る傾向がある。上記共重合体（B）の上記シアノ化ビニル化合物の共重合量は、好ましくは15～50重量%とすることでき、より好ましくは20～40重量%である。上記シアノ化ビニル化合物の共重合量が少なすぎると成形品への塗装性が劣る傾向があり、一方、多すぎると熱安定性及び成形加工性が劣る傾向がある。上記必要に応じて他の共重合可能な単量体化合物の使用量は好ましくは0～35重量%とことができ、より好ましくは0～20重量%である。

【0025】上記成分（B）は、例えば、溶液重合、乳化重合及び懸滴重合等により得ることができる。上記成分（B）はアセトンに可溶であり、上記成分（B）のアセトン可溶分の極限粘度[η]（30°C、メチルエチルケトン中で測定）は、好ましくは0.1～1dl/g、より好ましくは0.12～0.9dl/gである。尚、極限粘度[η]は、上記成分（A）と同様に制御することができる。

【0026】本発明の熱可塑性樹脂は、ゴム強化熱可塑性樹脂（A）、又は、ゴム強化熱可塑性樹脂（A）と共に重合体（B）との混合物からなるが、熱可塑性樹脂中のゴム質重合体（a）の含有量は10～25重量%であり、好ましくは12～25重量%、より好ましくは1.3～2.2重量%である。ゴム質重合体（a）の含有量が少なすぎると、十分な耐衝撃強度が得られにくく、一方、多すぎると、メッキ工程におけるエッチングにより形成される凹部が多くなりすぎて耐衝撃強度が低下する。

【0027】本発明の熱可塑性樹脂が上記成分（A）と上記成分（B）との混合物からなる場合は、熱可塑性樹脂中のゴム質重合体（a）の含有量は、上記成分（A）中のゴム質重合体含有量と、上記成分（B）の配合量により決められる。

【0028】本発明において、熱可塑性樹脂のアセトン可溶分中のシアノ化ビニル単量体単位の含有量は15～40%であり、好ましくは18～40%、より好ましくは26～35%である。シアノ化ビニル単量体単位の含有量が少なすぎると、成形品への耐薬品性が十分でなく、一方、多すぎると、成形品の耐熱変色性が劣る。

【0029】また、上記アセトン可溶分の重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nの比M_w/M_nは2～5、好ましくは2～4.5、より好ましくは2～4である。この比が2未満又は5を超えるといずれも成形品へのメッキの密着強度及び塗装性が劣る。ここでM_w/M_nは一般に分散度といわれるものであり、分子量の広がりを示す指標である。更に、上記アセトン可溶分のZ平均分子量M_Zと数平均分子量M_nの比M_Z/M_nは5～11、好ましくは5.5～11、より好ましくは6～10.5である。この比が小さすぎるか、又は大きすぎると、いずれも成形品へのメッキの密着強度及び塗装性が劣る。

ここでM_Z/M_nは分子量の不均一度の尺度として評価される。尚、上記重量平均分子量M_w、数平均分子量M_n及びZ平均分子量M_Zについては、例えば、「改訂高分子合成の化学」（発行所：株式会社化学同人、1981）第9頁～第12頁に説明されており、通常、グルバーミエーションクロマトグラフィー（以下、「GPC」という。）で測定され、測定条件は実施例にて述べる。尚、M_n、M_w及びM_Zは、単位体積中にM_iなる分子量のポリマー分子がn_i個存在すると、それ以下の式で定義される。

$$M_n = \sum n_i M_i / \sum n_i$$

$$M_w = \sum n_i (M_i)^2 / \sum n_i M_i$$

$$M_Z = \sum n_i (M_i)^3 / \sum n_i (M_i)^2$$

【0030】上記のM_w/M_n比及びM_Z/M_n比は、例えば、それぞれ極限粘度の異なる成分（A）のアセトン可溶分及び成分（B）の組み合わせ、配合量等を適宜調整することにより得ることができる。また、上記成分（A）のアセトン可溶分のM_w/M_n比及びM_Z/M_n比は、重合条件、例えば、成分（A）の重合中に分子量調整剤及び乳化剤を段階的に使用することで調整することができる。好ましくは、成分（A）と2種以上の成分（B）とを組み合わせてM_w/M_n比及びM_Z/M_n比を調製する。この場合の成分（B）としては、少なくともM_wが50000～110000、好ましくは70000～105000の成分（B）（以下、「成分（B1）」）とM_wが115000～400000、好ましくは120000～300000の成分（B）（以下、「成分（B2）」）とを組み合わせることが好ましい。この際、成分（B1）及び成分（B2）の使用割合は、成分（B1）/成分（B2）が重量比で1/（0.5～1.0）、好ましくは1/（1～5）である。

【0031】本発明の熱可塑性樹脂のアセトン可溶分の含有量は、好ましくは40～88重量%、より好ましくは45～85重量%、特に好ましくは50～85重量%である。アセトン可溶分の含有量が少なすぎると、メッキの密着強度及び塗装外観が劣る傾向があり、一方、多すぎると、耐衝撃性が劣る傾向がある。

【0032】本発明の熱可塑性樹脂には各種添加剤、例えば、滑剤、難燃助剤、カップリング剤、抗菌剤、防カビ剤、酸化防止剤、耐候（耐光）剤、可塑剤、着色剤（顔料、染料等）、帯電防止剤、シリコーンオイル等を、要求される性能を損なわない範囲で配合することができる。

【0033】また、本発明の熱可塑性樹脂には、必要に応じて、ガラス繊維、炭素繊維、ワラストナイト、タルク、マイカ、カオリין、ガラスピーズ、ガラスフレーク、ミルドファイバー、酸化亜鉛ウィスカ、チタン酸カリウムウィスカ等の充填材を、1種単独又は2種以上併用することができる。これらの充填材を配合する

ことで、剛性を付与することができる。また、タルク等を配合することで、撃消し性を付与することができる。

【0034】更に、本発明の熱可塑性樹脂には、要求される性能に応じて、他の(共)重合体を配合することができる。ここで、他の重合体としては、マレイミド系共重合体、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、アクリル系樹脂、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、ポリフッ化ビニリデン、スチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミドエラストマー、ポリアミドイミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、フェノール樹脂、エボキシ樹脂、ノボラック樹脂等が挙げられる。

【0035】本発明の熱可塑性樹脂は、各種押出機、バンパリーミキサー、ニーダー、ロール、フィーダーラーダー等を用い、各成分を混練りすることにより得られる。好ましい製造方法は、押出機、バンパリーミキサーを用いる方法である。また、各成分を混練りする際には、各成分を一括して混練りしてもよく、数回に分けて添加混練りしてもよい。混練りは、押出機で多段添加式で混練りしてもよく、またバンパリーミキサー、ニーダー等で混練りし、その後、押出機でペレット化することもできる。

【0036】本発明の熱可塑性樹脂は、射出成形、シート押出、真空成形、異形成形、発泡成形、インジェクションプレス、プレス成形、ブロー成形等によって各種成形品を作ることができる。

【0037】上記成形方法によって得られる各種成形品は、耐衝撃性、メッキ密着性及び塗装性に優れており、車両外装部品分野、車両内装部品分野及び電気・OA機器部品分野等に好適に使用することができる。

【0038】上記成形方法によって得られた各種成形品は、更に塗装、メッキ、スパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着等の二次加工をすることができる。特に、メッキを施した場合には密着性が優れ、塗装を施した場合には塗膜の密着性及び塗装外観性の優れた二次加工成形品を得ることができる。

【0039】

【発明の実施の形態】以下に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。

尚、実施例及び比較例において、部及び%は特に断らない限り重量基準である。

【0040】1. 評価方法

本実施例において用いられる評価方法は以下の通りである。

(1) ゴム質重合体の粒子径

ラテックス状のゴム質重合体の粒子径をレーザードップラー/周波数解析で測定した。測定機器は、日機装社製、マイクロトラックUPA150粒度分析計MODE

No. 9340を使用した。尚、ゴム強化熱可塑性樹脂中の分散ゴム質重合体粒子の粒子径は、ほぼラテックス中のゴム質重合体の粒子径を示すことが確認された。

【0041】(2) ゲル分率(トルエン不溶分)

本文中に記載した。

(3) グラフト率

本文中に記載した。

(4) 極限粘度(η)

共重合体(B)をメチルエチルケトンに溶解させ、濃度の異なるものを5点作った。ウベローデ粘度管を用い、30°Cで各濃度の過元粘度を測定した結果から、極限粘度(η)を求めた。単位はdl/gである。

【0042】(5) 热可塑性樹脂のアセトン可溶分又は共重合体(B)の分子量

熱可塑性樹脂を常温でアセトン抽出した可溶分について、質量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)及びZ平均分子量(M_Z)を以下の方法で測定し、これらの比M_w/M_n及びM_Z/M_nを求めた。また、同様にして共重合体(B)のM_wを測定した。热可塑性樹脂又は共重合体(B)0.02gをTHF 10mLに溶解し、液クロ用前処理ディスクで過濾した後、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて分子量分布を測定した。尚、校正曲線はポリスチレンの標準物質を用いて作成した。カラムは東ソー製TSK Gel Multi pore HXL-Mを2本直結して用い、溶離液をTHFとしてRI検出器を用いて、カラム温度40°Cで測定した。

【0043】(6) 热可塑性樹脂のアセトン可溶分中のシアノ化ビニル単体量単位の含有量

元素分析法で、空素量を測定し、空素量からシアノ化ビニル単体量単位の含有量を算出した。

【0044】(7) メッキ密着性

熱可塑性樹脂を成形して縦150mm、横90mm、厚さ3mmの試験片を作製した。この試験片を50°Cの脱脂液に4~5分間浸漬した後、純水で洗浄した。そして、[9.8%硫酸/無水クロム酸=400g/L/400g/L]の混合液を68°Cとし、試験片を10~20分間浸した後、純水で洗浄した。次に、10%塩酸水溶液を23°Cとし、試験片を2分間浸漬した後、純水で洗浄した。そして、塩化バラジウム、塩化第一スズ及び塩酸からなる水溶液を20°Cとし、試験片を2分間浸漬した後、純水で洗浄した。次に、10%硫酸水溶液を35°Cとし、試験片を3分間浸漬した後、純水で洗浄した。そして、硫酸ニッケル、クエン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、塩化アンモニウム及びアンモニア水からなる水溶液を35~40°Cとし、試験片を5分間浸漬した後、純水にて洗浄した。試験片を80°Cで約2時間乾燥した後、硫酸銅、硫酸及び光沢剤からなる水溶液を20°Cとし、電流密度3A/dm²にて120分間浸漬し

(7)

特開2002-256043

て試験片に電気メッキを施し、純水で洗浄し、80°Cで2時間乾燥した後、常温で十分乾燥させた。メッキ被膜の厚みは約80μmであった。この試験片に形成されたメッキ被膜を一定の幅(10mm)に切削した後、試験片から90度の角度で剥離するときの強度を測定した。

【0045】(8) 塗装性

熱可塑性樹脂を成形して横160mm、横100mm、厚さ3mmの試験片を作製した。この試験片にウレタン系塗料(商品名「ソフレックス」、関西ペイント社製)を乾燥後の膜厚が50~75μmとなるようにスプレー塗装、乾燥を行った後、塗装表面の外観及び塗膜の密着性を評価した。塗装外観は、表面に生じる色ムラを自視で次の3段階で評価した。即ち、表1中、「○」は色ムラがなく、「△」は若干色ムラがあり、「×」は色ムラが著しいことを示す。塗膜の密着性は、カッターナイフで1mm×1mmのクロスカットを行い、これを200kg/cm²の圧力で2mの距離から噴射するウォータージェットを用いて水洗し、試験片に残存する塗膜の面積を計量して、密着性を残存する面積の割合で評価した。

【0046】(9) 耐衝撃性(アイソット衝撃強度)

ASTM D256に準じて測定した(ノッチ付き、厚さ1/4インチ)。単位はJ/mである。

【0047】参考例1 [ゴム強化熱可塑性樹脂(A)の調製]

滴下ビン、コンデンサー、窒素導入口及び攪拌機を備えたセパラブルフラスコに、ゴム質重合体(a)であるグル分率86%、平均粒子径290nmのポリブタジエンゴムラテックスを固形分換算で40部、乳化剤としてロジン酸カリウム0.5部、及び水100部を混合し、ステレン10部、アクリロニトリル2部、分子量調整剤としてt-ドデシルメルカプタン0.1部、重合開始剤としてクメンハイドロバーオキサイド0.2部を加えた。70°Cまで昇温した後、クメンハイドロバーオキサイド0.2部、ピロリン酸ナトリウム0.2部、ブドウ糖0.25部、硫酸第一鉄0.01部を加え、重合を行つた。1時間後、ステレン16部、アクリロニトリル8部、t-ドデシルメルカプタン0.05部、水40部、クメンハイドロバーオキサイド0.05部の混合物を4時間にわたって滴下した。その後、クメンハイドロバーオキサイド0.1部、ピロリン酸ナトリウム0.1部、ブドウ糖0.13部、硫酸第一鉄0.005部を添加し、更に1時間重合反応を行つた。重合終了後、冷却した。重合転化率は98%であった。得られた重合体を硫酸で凝固させ、水酸化ナトリウムで中和し、スラリーのpHを2に調整した。この凝固物を十分に水洗した後、乾燥させ、粉末状のゴム強化熱可塑性樹脂(A)を得た。このゴム強化熱可塑性樹脂(A)のグラフト率は55%、アセトン可溶分の極限粘度[η](30°C、メチルエチルケトン中で測定)は0.45dL/g、ゴム質重合体含有量は40.5重量%、ステレン単量体単位42.5重量%、アクリロニトリル単量体単位17重量%であった。

6.5部、アクリロニトリル7.5部、t-ドデシルメルカプタン0.3部、水40部、クメンハイドロバーオキサイド0.05部の混合物を4時間にわたって滴下した。その後、クメンハイドロバーオキサイド0.1部、ピロリン酸ナトリウム0.1部、ブドウ糖0.13部、硫酸第一鉄0.005部を添加し、更に1時間重合反応を行つた。重合終了後、冷却した。重合転化率は98%であった。得られた重合体を硫酸で凝固させ、水酸化ナトリウムで中和し、スラリーのpHを2に調整した。この凝固物を十分に水洗した後、乾燥させ、粉末状のゴム強化熱可塑性樹脂(A)を得た。このゴム強化熱可塑性樹脂(A)のグラフト率は55%、アセトン可溶分の極限粘度[η](30°C、メチルエチルケトン中で測定)は0.45dL/g、ゴム質重合体含有量は40.5重量%、ステレン単量体単位42.5重量%、アクリロニトリル単量体単位17重量%であった。

【0048】参考例2 [共重合体(B)]

共重合体(B1)として、ステレン単量体単位70重量%、アクリロニトリル単量体単位30重量%、M_wが8600、極限粘度[η](30°C、メチルエチルケトン中で測定)が0.40dL/gであるアクリロニトリル・ステレン共重合体を用いた。また、共重合体(B2)として、ステレン単量体単位64重量%、アクリロニトリル単量体単位36重量%、M_wが17600、極限粘度[η](30°C、メチルエチルケトン中で測定)が0.80dL/gであるアクリロニトリル・ステレン共重合体を用いた。

【0049】実施例1~3、比較例1、2

表1に示す配合割合で、ヘンシェルミキサーにより3分間混合した後、ナカタニ機械社製のNVC型50mmペント付き押出機を用いてシリンダー温度180~220°Cで押出して、ペレットを得た。このペレットを十分に乾燥し、日本製鋼所社製のJ100E-C5型射出成形機を用いてシリンダー温度200°C、金型温度50°Cで射出成形し、各種評価用試験片を得た。この試験片を用い、上記のアイソット衝撃強度測定、メッキ密着性試験、塗装性試験を行つた。その評価結果を表1に示す。

【0050】

【表1】

(8)

特開2002-256043

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
<配合処方> (部)					
ゴム・強化剤・可塑性樹脂(A)	45	40	50	45	45
長重合体(B1)	15	35	30	55	
共重合体(B2)	40	25	20		65
<基本物性>					
上記組成物のアセトン可溶分					
重量平均分子量M _w	1.02 × 10 ⁶	1.15 × 10 ⁶	1.14 × 10 ⁶	1.48 × 10 ⁶	8.46 × 10 ⁶
数平均分子量M _n	3.34 × 10 ⁴	3.86 × 10 ⁴	3.84 × 10 ⁴	4.92 × 10 ⁴	2.77 × 10 ⁴
Z平均分子量M _Z	2.57 × 10 ⁶	3.36 × 10 ⁶	3.67 × 10 ⁶	5.81 × 10 ⁶	1.22 × 10 ⁶
M _w /M _n	3.1	3.0	3.0	3.0	3.1
M _w /M _Z	7.7	6.7	6.6	11.9	4.4
ゴム質重合体含有量(%)	18.2	16.2	20.3	18.2	18.2
シアン化ビニル単量体単位(%)	26.6	26.9	24.7	24.2	23.5
<評価結果>					
アイソトロップ強度(J/m)	313	294	372	362	226
メッキ密着性	1.5	1.2	1.6	0.8	0.6
塗装性	◎(密着性) ◎(塗装外観)	100 ○	100 ○	100 ○	80 ×

【0051】表1より、比較例1は、M_Z/M_n比が本発明の範囲を超えて上回る例であり、メッキ密着性及び塗装性が劣る。比較例2は、M_Z/M_n比が本発明の範囲未満で下回る例であり、メッキ密着性及び塗装性が劣る。一方、実施例1～3は、いずれも耐衝撃性、メッキ密着性、塗装性（塗装の密着及び外観）に優れている。

【0052】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂は、これを用いて成形された成形品への優れた耐衝撃性を持ち合わせながら、従来のメッキ密着性、塗装性の両方の欠点を改良したものであり、メッキが施される成形品、塗装が施される成形品、及びメッキと塗装の両方が施される成形品の成形材料として工業的に有用である。

フロントページの続き

(72) 発明者 鈴木 昌則
東京都中央区京橋1丁目18番1号 テクノ
ポリマー株式会社内
(72) 発明者 岩井 一樹
東京都中央区京橋1丁目18番1号 テクノ
ポリマー株式会社内

Fターム (参考) 4J002 BC06X BN02W BN06W BN12W
BN14W BN15W BN16W BN21W
BN23W GN00 Q000
4J026 AA68 AB02 AB44 AC02 AC09
AC11 AC12 AC16 AC32 BA05
BA06 BA07 BA25 BA27 BA31
BA32 BB02 BB03 DB04 DB08
DB15 DB26 FA03 GA01